

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87401405.3**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 09 J 3/14**

㉔ Date de dépôt: **22.06.87**

C 08 L 63/02, C 08 L 21/00

③① Priorité: **27.06.86 FR 8609391**

④③ Date de publication de la demande:
13.01.88 Bulletin 88/02

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **SOCIETE CHIMIQUE DES
CHARBONNAGES SA**
Tour Aurore Cédex 5
F-92080 Paris la Défense 2 (FR)

⑦② Inventeur: **Sorg, Kurt**
21, Bulle Eglantine
F-95610 Eragny (FR)

⑦④ Mandataire: **Chaillot, Geneviève**
Cabinet CHAILLOT 21, avenue Louise de Bettignies
F-92700 Colombes (FR)

⑤④ **Systèmes pour adhésifs thermofusibles réticulables, leur préparation et procédé de collage correspondant.**

⑤⑦ Ce système pour adhésifs thermofusibles comporte (A) une première composition sans groupes anhydride, comportant : a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ; b) au moins un composé renfermant au moins un groupement pouvant réagir avec des groupes anhydride ; c) au moins une résine tackifiante ; et d) le cas échéant, au moins un plastifiant ; (B) une seconde composition comportant des constituants (Ba), (Bc) et (Bd) analogues respectivement aux constituants (Aa), (Ac) et (Ad), et b) au moins un polymère renfermant des groupes anhydride ; et (C) au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs de (Ab) et les fonctions anhydride de (Bb). Avantageusement, l'activateur (C) est totalement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B), de manière à former un système bi-composants.

Description

SYSTEMES POUR ADHESIFS THERMOFUSIBLES RETICULABLES, LEUR PREPARATION ET PROCEDE DE COLLAGE CORRESPONDANT

La présente invention concerne des systèmes pour des adhésifs thermofusibles qui ont la particularité de conduire, après application sur les surfaces à encoller, à un produit réticulé de manière sensiblement irréversible le rendant infusible ou difficilement fusible. Elle concerne également la préparation de ces systèmes, ainsi que le procédé de collage correspondant.

Les systèmes pour adhésifs thermofusibles réticulables conformes à la présente invention possèdent le double avantage de pouvoir être mis en oeuvre de façon très aisée dans des installations industrielles, notamment des installations automatisées (robots), telles que celles de l'industrie automobile, et de pouvoir être appliqués à de nombreux types d'objets réalisés à partir de matériaux très divers, tels que le bois, les métaux, les textiles tissés ou non-tissés, le verre, la porcelaine, les céramiques, le carton, le papier, la pierre, le béton et les matières plastiques. Ils présentent notamment un excellent pouvoir d'adhésion vis-à-vis des substrats fermés non poreux, tels que le polystyrène, le polyéthylène non traité, le poly(chlorure de vinyle) non traité, les caoutchoucs acrylonitrile-butadiène-styrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le verre, les métaux, les papiers surfacés, pelliculés, recouverts d'une couche de vernis durcie par rayonnement ultra-violet. Ce large domaine d'application des adhésifs thermofusibles selon la présente invention mérite d'être souligné.

On mentionnera notamment l'utilisation particulièrement intéressante des systèmes selon l'invention pour le brochage des livres. Dans ce domaine, les procédés de collage connus à ce jour sont :

- (1) le collage à l'aide d'une dispersion aqueuse en un ou plusieurs passages ;
- (2) le collage, en un ou deux passages, à l'aide d'une colle thermofusible traditionnelle, c'est-à-dire d'une composition solide à la température ambiante qui, après fusion, durcit par refroidissement ;
- (3) le collage mixte, avec un passage de colle vinylique et un passage de colle thermofusible ; et
- (4) le collage à l'aide d'une colle thermofusible polyuréthane.

La technique (1) nécessite un temps de séchage long ; la technique (2) conduit, dans le cas d'un seul passage, à une tenue à l'arrachage des pages, à une tenue au froid et à une tenue au chaud relativement limitées, et, dans le cas d'un deuxième passage, à une faible adhérence de la seconde couche sur la première ; la technique (3) présente l'inconvénient de la longueur du temps de séchage de la colle vinylique, laquelle, si elle n'est pas bien sèche - ce qui est difficile à contrôler sur machine - risque de ne pas bien accrocher sur la colle thermofusible ; quant à la technique (4), elle présente l'inconvénient que les colles thermofusibles polyuréthane restent poisseuses tant que la réticulation n'est pas terminée, si bien que, pendant toute cette période, on ne peut pas réaliser le massicotage des livres sans risquer un encrassement ; par ailleurs, les colles thermofusibles polyuréthane nécessitent un apport d'eau pour réticuler, ce qui n'est pas facile à apporter avec des couvertures de livres pelliculées et des papiers couchés fermés. Avec les compositions selon la présente invention, les inconvénients précités sont surmontés.

Les systèmes pour adhésifs selon la présente invention sont notamment des systèmes à deux composants, (ci-après appelés A et B), l'un renfermant notamment des groupes anhydride, et l'autre renfermant notamment des groupes susceptibles de réagir avec ces derniers, une fois les cycles anhydride ouverts. Ces composants peuvent, chacun de leur côté, être fondus et tenus en fusion pendant des temps relativement longs (d'au minimum 8 heures) compatibles avec les exigences d'une mise en oeuvre à l'échelle industrielle, refroidis et refondus sans provoquer de réticulation. Au moment de l'emploi, ces deux composants sont mis en contact à l'état fondu (mélange intime ou superposition d'une couche de l'un sur une couche de l'autre), et la réticulation attendue se produit alors sous l'effet d'une élévation de la température.

Ce mécanisme de la réticulation entre les groupes anhydride ouverts et les autres groupes réactifs est connu en tant que tel, mais il n'avait jamais été appliqué aux collages industriels. Ainsi, dans la demande de brevet français N° 2 554 112, on décrit l'application à l'enduction d'un substrat d'une composition comprenant un polymère de l'éthylène et de l'anhydride maléique, un composé polyépoxydique et un catalyseur de réaction entre les fonctions anhydride et époxyde, et on mentionne l'utilisation de cette composition comme adhésif thermofusible. La réticulation commence dès que l'on mélange les ingrédients et se poursuit alors de façon progressive. Ce procédé ne peut pas être utilisé à grande échelle, du fait qu'il nécessite pratiquement que le mélange soit effectué directement sur la machine appliquant la colle, ce qui ne peut pas être valablement pratiqué dans des installations industrielles.

Dans le domaine du brochage, les systèmes selon l'invention n'ont pas besoin d'apport d'agents extérieurs pour réticuler, les composants A et B renfermant tous les ingrédients. Les livres sont massicotables immédiatement comme dans le cas des colles thermofusibles classiques. Les deux couches, constituées chacune d'un composant précité à l'état fondu, réagissent chimiquement à leur surface de contact, n'entraînant aucun risque de décollage à cet endroit. Les livres ainsi brochés ont une très bonne tenue au froid et l'on peut, selon les formulations, obtenir un dos dur ou un dos très souple.

On mentionnera un autre avantage des constituants des systèmes selon la présente invention qui est celui d'être thixotropes dans le cas où on y incorpore un ingrédient défini. Cet avantage est intéressant dans un certain nombre de domaines, notamment dans le bâtiment, la construction, etc.. Les colles non thixotropes ont tendance à couler lorsqu'elles sont projetées sur un plafond. Les colles thixotropes figent beaucoup plus rapidement par changement de viscosité dès que la contrainte du mouvement propulseur s'arrête. La colle

ainsi appliquée épaissit instantanément tout en restant pâteuse, et elle garde, par conséquent, son temps ouvert. Il en résulte les avantages d'un travail propre, sans projections sur les personnes, ne conduisant pas à l'encrassement des robots, etc..

La présente invention a donc d'abord pour objet un système pour adhésif thermofusible présentant les propriétés sus-indiquées, qui est caractérisé par le fait qu'il comporte :

(A) une première composition ne renfermant pas de groupes anhydride et comportant :

a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse;

b) au moins un composé renfermant au moins un groupement susceptible de réagir avec des groupes anhydride ;

c) au moins une résine tackifiante; et

d) le cas échéant, au moins un plastifiant ;

(B) une seconde composition comportant :

a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse

b) au moins un composé renfermant au moins un groupe anhydride;

c) au moins une résine tackifiante; et

d) le cas échéant, au moins un plastifiant ; et

(C) au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et les fonctions anhydride du constituant (Bb).

De préférence, le rapport molaire des groupements réactifs du constituant (Ab) aux groupes anhydride du constituant (Bb) est au moins égal à 1, et le rapport molaire de l'activateur (C) aux groupes anhydride du constituant (Bb) est au moins égal à 0,5, de préférence, au moins égal à 1.

En outre, pour 100 parties en poids de la composition (A), celle-ci comprend notamment :

- de 25 à 60 parties en poids du constituant (Aa);

- de 1 à 20 parties en poids du constituant (Ab) ;

- de 5 à 60 parties en poids du constituant (Ac); et

- de 0 à 20 parties en poids du constituant (Ad).

De même, pour 100 parties en poids de la composition (B), celle-ci comprend notamment :

- de 50 à 30 parties en poids du constituant (Ba);

- de 20 à 60 parties en poids du constituant (Bb) ;

- de 5 à 60 parties en poids du constituant (Bc) ; et

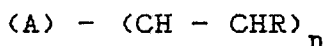
- de 0 à 20 parties en poids du constituant (Bd).

Les polymères thermoélastiques entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis, de préférence, dans le groupe formé par les copolymères alcène en $C_2 - C_{12}$ /((méth)acrylate d'alkyle en $C_1 - C_{12}$ et les polymères du norbornène et/ou de ses dérivés.

Quant aux caoutchoucs de synthèse entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba), ils sont choisis, de préférence, parmi les copolymères à blocs styrène-diène-styrène, les diènes étant le butadiène, l'isoprène, etc.

Conformément à un premier mode de réalisation du système pour adhésif thermofusible selon l'invention, le composé (Ab) renferme au moins un groupement époxyde.

Le composé (Ab) peut être alors un composé polyépoxydique de formule générale :



dans laquelle A est un groupe polyfonctionnel de valence $n \geq 2$ et R est un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène. On peut citer, à titre d'exemples, les polyglycidyléthers de composés polyhydroxylés. Parmi ceux-ci, on choisit, soit les composés polyépoxydes de type aromatique (tels que ceux dérivés du Bisphénol A), soit les composés polyépoxydes de type aliphatique, particulièrement les polyglycidyléthers de polyalcools, tels que les diglycidyléthers des $\alpha - \omega$ diols comme le diglycidyléther du butanediol, de l'hexanediol, du paracyclohexyldiméthanol, du néopentylglycol, tels que les triglycidyléthers de triols comme le triglycidyléther du triméthylolpropane, le triglycidyléther du glycérol, tels que les tétraglycidyléthers de tétrols comme le tétraglycidyléther du pentaérythritol. Parmi les composés provenant de l'époxydation de composés oléfiniques, on choisit avantageusement l'huile de soja époxydée.

On peut également utiliser, comme composé (Ab), un copolymère d'au moins une oléfine en $C_2 - C_8$ avec au moins un monomère insaturé renfermant un groupement époxy, tel que notamment un acrylate ou méthacrylate de glycidyle. Un tel copolymère peut être obtenu, soit par greffage du monomère insaturé sur la chaîne de (co)polymère d'oléfine, soit directement par copolymérisation du monomère insaturé avec l'oléfine en $C_2 - C_8$. Un tel copolymère peut en outre comprendre des motifs dérivés d'un autre monomère insaturé tel qu'un acrylate ou méthacrylate d'alkyle. De tels copolymères ont été décrits notamment dans le brevet US-A- 3 383 372.

Conformément à un deuxième mode de réalisation du système pour adhésif thermofusible selon l'invention,

le composé (Ab) renferme au moins un groupement amine. A titre d'exemple d'un tel composé (Ab), on peut mentionner un polyamide à fonctions amine libres, auquel cas on peut signaler que le composant qui est formé à partir de la composition correspondante présente, de manière surprenante, un caractère thixotrope.

Des polyamides utilisables sont notamment des polyamides obtenus à partir de (a) 35 à 49,5% en mole d'acide gras dimère, (b) 0,5 à 15% en mole d'acide gras monomère d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone, (c) 2 à 35% en mole de polyétheramine de formule générale : $H_2 N - R_1 - O - (RO)_x - R_2 - NH_2$ dans laquelle x représente un nombre compris entre 8 et 80, en particulier, entre 8 et 40 ; R_1 et R_2 représentent des restes hydrocarbonés, identiques ou différents, aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ; et R représente un reste hydrocarboné aliphatique éventuellement ramifié, possédant 1 à 6 atomes de carbone, et (d) 15 à 48% en mole de diamine aliphatique renfermant 2 à 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone ; et des polyamides obtenus à partir de (a) 20 à 49,5% en mole d'acides gras dimères, (b) 0,5 à 15% en mole d'acides gras monomères d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone ; et (c) jusqu'à 20 à 55% en mole d'une amine portant au moins deux groupes amino primaires et possédant 2 à 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone. Ces polyamides présentent avantageusement des groupes terminaux acides, leur indice d'acide allant de 1 à 50, de préférence, de 2 à 30, en particulier de 4 à 12 ; ils peuvent aussi porter des groupes terminaux amino leur indice d'amine allant de 2 à 15, en particulier de 4 à 10.

Conformément à un troisième mode de réalisation du système pour adhésif thermofusible selon l'invention, le composé (Ab) est porteur d'au moins une fonction choisie parmi alcool et thiol. On peut citer en particulier des diols, tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol et leurs polymères. Le composé (Ab) peut également être porteur simultanément d'une fonction alcool et d'une fonction amine, comme par exemple l'éthanolamine.

Le composé (Bb) est notamment un polymère renfermant des groupes choisis parmi les groupes anhydride maléique, itaconique et phtalique, etc., en particulier maléique.

Ce polymère (Bb) peut également renfermer, outre des motifs dérivés d'un anhydride, des motifs dérivés d'au moins un alcène et, le cas échéant, des motifs dérivés d'au moins un comonomère, choisi notamment parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle en $C_1 - C_{12}$. De tels copolymères peuvent être obtenus, soit par copolymérisation directe des monomères, soit par greffage de l'anhydride sur un homopolymère de l'alcène ou sur un copolymère des autres monomères (alcène ; (méth)acrylate). Dans le cas de la copolymérisation directe, la teneur en anhydride du copolymère est généralement inférieure ou égale à 3% en mole. Dans le cas du greffage, la teneur en anhydride du copolymère pourra atteindre 20% en mole.

Les résines tackifiantes (Ac) et (Bc) sont choisies notamment parmi les polyterpènes, le cas échéant, fonctionnalisés par des novolaques, les colophanes et esters de colophane, ainsi que leurs dérivés hydrogénés, ainsi que les résines de pétrole. Les résines de pétrole utilisables dans les systèmes selon l'invention sont des résines préparées à partir de fractions d'hydrocarbures provenant du craquage à la vapeur de naphthas, tels que, d'une part, des coupes aromatiques contenant au moins un monomère choisi parmi le styrène et ses dérivés, les vinyltoluènes et les alkylbenzènes et, d'autre part, des coupes aliphatiques contenant un monomère contenant de 5 à 6 atomes de carbone, tel que le cyclopentadiène et ses dérivés et le cyclohexadiène.

Les plastifiants (Ad) et (Bd) sont choisis notamment d'une part, parmi les huiles semi-aliphatiques, les polyisobutylènes de très bas poids moléculaire, et les huiles pétrolières aromatiques, naphthéniques ou paraffiniques, les alkylbenzènes, et, d'autre part, les esters dérivés d'acides organiques saturés tels que les phtalates, adipates, sébacates et azélates d'alkyle. A titre d'exemples de ces derniers, on peut citer les phtalates de diéthyle, de dibutyle, de dicyclohexyle, de diéthylhexyle, de dioctyle, de didécyle, de butyléthylhexyle, les adipates de dibutyle, de dioctyle, de diisooctyle, les sébacates de dibutyle, de dioctyle, de diisooctyle, les azélates de dioctyle et de diisooctyle. On peut également mentionner, comme plastifiants (Ad) et (Bd), les copolymères éthylène - acétate de vinyle de très bas poids moléculaire (de l'ordre de 1000-1500), un exemple de tel copolymère étant celui renfermant 28% en poids d'acétate de vinyle.

L'activateur (C) est choisi notamment parmi les amines tertiaires, comme la diméthylparatoluidine, la diméthyllaurylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylènediamine, la tétraméthylguanidine, la tétraméthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine ; les phosphines, comme la triphénylphosphine ; les halogénures d'aryl- ou alkyl-phosphonium, comme l'iodure d'éthyltriphenylphosphonium ; et les amides tertiaires d'acides gras, comme les amides tertiaires d'acides gras de soja. Les phosphines et les halogénures d'aryl- ou alkylphosphonium sont avantageusement utilisés dans le cas où le composé (Ab) choisi renferme au moins un groupement époxyde.

Par ailleurs, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins d'un adjuvant tel qu'une cire ou paraffine, comme la cire de polyéthylène.

De même, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 5 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins une charge minérale, choisie notamment parmi la silice, l'alumine, les silicates, aluminates et silicoaluminates minéraux et le talc.

Egalement, au moins l'une des compositions (A) et (B) peut renfermer jusqu'à 1 partie en poids, pour 100

parties en poids de ladite composition, d'au moins un antioxydant choisi notamment parmi le 2,6-ditertiobutylparacrésol, le bishydroxyanisol, le 2,2'-thiodiéthyl-bis-3-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyphényl) propionate, le tétrakis(méthylène 3-(3', 5'-ditertiobutyl-4'-hydroxyphényl) propionate)méthane, le 2,4 bis-N-octylthio-6-(4-hydroxy 3,5-ditertiobutylanilino) 1,3,5-triazine, le ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate et l'octacétyl-3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyhydrocinnamate.

La présente invention porte également sur des systèmes tels que définis ci-dessus dans lesquels l'activateur (C) se trouve au moins partiellement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B). L'activateur (C) peut avantageusement être totalement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B), de manière à former un système bi-composants.

Conformément à un mode de réalisation particulier, le système bi-composants précité comprend en outre un film de matière thermoplastique chimiquement inerte vis-à-vis de chacun des deux composants et portant sur chacune de ses faces une couche de l'un desdits composants, de manière à former un film tricouche. Le film inerte sera constitué, par exemple, par du polyéthylène ou polypropylène ou encore par un copolymère éthylène/acrylate d'alkyle ou éthylène/acétate de vinyle.

La présente invention porte également sur un procédé de préparation d'un système bi-composants tel que défini ci-dessus, c'est-à-dire un système dans lequel l'activateur (C) est totalement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B). Ce procédé est caractérisé par le fait qu'on mélange séparément les constituants de la composition (A) et ceux de la composition (B) à une température suffisante pour obtenir des liquides homogènes, et qu'on refroidit chacun des deux mélanges liquides tout en incorporant l'activateur (C) à au moins une desdites compositions (A) et (B).

De préférence, on mélange les constituants de chaque composition (A) et (B) à une température qui est supérieure d'au moins 10°C au point de ramollissement de ladite composition, par exemple entre 120°C et 170°C. La température de la composition à laquelle on incorpore l'activateur (C) est notamment comprise entre 120°C et 170°C.

Dans le cas où le système bi-composants comprend en outre un film tricouche tel que défini ci-dessus, le procédé susindiqué comporte, après que l'on ait préparé ses deux composants, l'étape consistant à appliquer l'un d'eux sur une face dudit film et l'autre sur l'autre face. L'application d'un composant sur une face du film peut s'effectuer par coextrusion, ou par enduction, par exemple au rouleau ou au moyen d'une filière plate.

La présente invention a également pour objet un procédé de collage de deux objets, caractérisé par le fait que l'on porte à une température comprise entre 120°C et 220°C chacun des composants du système bi-composants, tel que défini ci-dessus, puis :

- soit on les mélange intimement à cette température, puis on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des deux objets à encoller, et enfin on applique l'un des deux objets encollés contre l'autre,
- soit on applique séparément les deux composants soit l'un après l'autre sur l'un des deux objets à encoller, soit l'un sur un objet à encoller et l'autre, sur l'autre objet à encoller, puis on applique l'un contre l'autre lesdits objets.

Il est parfois souhaitable, après avoir appliqué les deux objets l'un contre l'autre, de chauffer l'assemblage pendant une durée suffisante pour achever la réticulation.

L'invention porte également sur un procédé de collage de deux objets à l'aide du système constitué par le film tricouche précité, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on assemble les deux objets au moyen du film tricouche, puis on porte l'ensemble à une température supérieure au point de fusion du film thermoplastique inerte, et suffisante pour permettre la migration de l'un des composés (Ab) et Bb) vers l'autre, leur entrée en contact provoquant la réticulation du système.

Pour illustrer davantage l'objet de la présente invention, on va en décrire maintenant plusieurs exemples de réalisation. Dans ces exemples, sauf indication contraire, les pourcentages indiqués sont donnés en poids.

Les différents polymères de marque "LOTADER" commercialisés par la Société "CdF CHIMIE TERPOLYMERES", qui sont mis en oeuvre dans ces exemples, présentent les caractéristiques indiquées dans le Tableau I ci-dessous. Les polymères de cette série, ayant pour référence HX 8230 et HX 8280 sont des copolymères éthylène/acrylate de butyle, et ceux ayant pour référence HX 8210 et HX 8290 sont des terpolymères éthylène/anhydride maléique/acrylate d'éthyle.

TABLEAU I

	Référence	HX 8210	HX 8230	HX 8280	HX 8290
5	LOTADER				
10	I. F. (dg/min)	200	20	175	70
	% A. M.	1,1	0	0	1,2
	% Acryl.	1,8	4,3	7,9	5,6

Dans ce Tableau, :

- I.F. désigne l'indice de fluidité du polymère, déterminé à 190°C sous 2,16 kg conformément à la norme ASTM D-1238.

- % A.M. et % Acryl, désignent respectivement les pourcentages molaires d'anhydride maléique et d'acrylate (d'éthyle ou de butyle selon le cas), la teneur molaire en éthylène dans ces polymères étant représentée par le complément à 100%/

Les anti-oxydants mis en oeuvre dans ces exemples sont :

- le ditertiobutyl-2,6 paracrésol ;
 - le ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate ;
 - le ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 hydrocinnamate d'octadécyle
 - le 2,2'-thiodiéthyl bis-3-(3,5-(ditertiobutyl 4-hydroxyphényl) propionate
 - le 2,4-bis-N-octylthio-6-(4-hydroxy 3,5-ditertiobutylanilino)-1,3,5-triazine ;
- vendus par la Société "CIBA-GEIGY" sous les dénominations "IRGANOX" respectivement PS 800, 1010, 1076, 1035 et 565.

I - PREPARATION DE DIFFERENTS COMPOSANTS A ET B

On prépare les formulations a1 à a3 et b1 à b3 suivantes:

FORMULATION a1

- Polyisobutylène (plastifiant), vendu sous la dénomination "NAPVIS D-10" par la Société "BP" 50%
- Résine époxydique vendue sous la dénomination "EPIKOTE 828" par la Société "SHELL" 10%
- Résine de pétrole aliphatique hydrogénée (coupe en C₈) (résine tackifiante), vendue sous la dénomination "ESCOREZ 5300" par la Société "ESSO" 44,2%
- " LOTADER HX 8230" 25%
- "LOTADER HX 8280" 15%
- Ditertiobutyl-2,6 paracrésol (anti-oxydant) 0,25%
- Ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate (anti-oxydant) 0,25%
- Triphénylphosphine 0,3%

FORMULATION a2

- Huile aliphatique (plastifiant), vendue sous la dénomination "PRIMOL 352" par la Société "ESSO" ... 22%
- Huile naphénique (plastifiant), vendue sous la dénomination "PIONIER" 4,2%
- Polynorbornène sous forme de poudre, de poids moléculaire moyen 2.000.000, vendu sous la dénomination "NORSOREX F" par la "SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES" 1,8%
- Résine de pétrole aliphatique hydrogénée (coupe en C₈) (résine tackifiante), vendue sous la dénomination "ESCOREZ 5320" par la Société "ESSO" 39,7%
- Résine époxydique, vendue sous la dénomination "EPIKOTE 828" par la Société "SHELL" 10%
- Caoutchouc styrène-butadiène-styrène, vendu sous la dénomination "CARIFLEX TR 1102" par la Société "SHELL" 17%
- Caoutchouc styrène-isobutadiène-styrène, vendu sous la dénomination "CARIFLEX TR 1107" par la Société "SHELL" 40%
- Ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 hydrocinnamate d'octadécyle (anti-oxydant) 0,5%
- 2,2'-thiodiéthyl bis-3-3,5-(ditertiobutyl 4-hydroxy-phényl) propionate (anti-oxydant) 0,1%
- 2,4-bis-N-octylthio-6-(4-hydroxy 3,5-ditertiobutyl-anilino)-1,3,5-triazine (anti-oxy-
- dant) 0,05%
- Ditertiobutyl-2,6 paracrésol (anti-oxydant) 0,35%
- Triphénylphosphine 0,3%

FORMULATION a3

- Cire de polyéthylène, vendue sous la dénomination "EPOLENE C-16" par la Société "KODAK"	5%	
- Cire de Fisher Tropsch, vendue sous la dénomination "SASOLWAX H-2"	6%	
- Polyisobutylène (plastifiant), vendue sous la dénomination "NAPVIS D-200" par la Société "BP"	6%	5
- Résine tackifiante terpène phénolique, vendue sous la dénomination "URAVAR 75205" par la Société "DSM"	19,7%	
- Résine polyépoxydique, vendue sous la dénomination "EPIKOTE 828" par la Société "SHELL"	15%	10
- Résine de pétrole aliphatique (résine tackifiante), vendue sous la dénomination "ESCOREZ 5380" par la Société "ESSO"	19,5%	
- "LOTADER HX 8230"	7%	
- "LOTADER HX 8280"	20%	
- Anti-oxydants	0,5%	15
- Triphénylphosphine	0,3%	

FORMULATION b1

- Polyisobutylène (plastifiant), vendu sous la dénomination "NAPVIS D-10" par la Société "BP"	5%	20
- Résine terpène phénolique (résine tackifiante), vendue sous la dénomination "DERTOPHENE T" par la Société "DRT"	15%	
- Colophane hydrogénée (tackifiant) présentant un indice d'acide d'environ 160, vendue sous la dénomination "FORAL AX" par la Société "HERCULES"	16%	
- Polyalphaméthylstyrène (tackifiant), vendu sous la dénomination "URATAK 68520" par la Société "DSM"	19,5%	25
- "LOTADER HX 8290"	25%	
- "LOTADER HX 8210"	15%	
- Ditiertibutyl-2,6 paracrésol (anti-oxydant)	0,25%	
- Ditiertibutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate (anti-oxydant)	0,25%	30
- Amines tertiaires d'acides gras de soja (activateur)	4%	

FORMULATION b2

- Cire vendue sous la dénomination "MOBILWAX 145" par la Société "MOBIL"	5%	
- Résine de pétrole aliphatique hydrogénée (résine tackifiante), vendue sous la dénomination "ESCOREZ 5380" par la Société "ESSO"	265%	35
- Polyalphaméthylstyrène (tackifiant), vendue sous la dénomination "URATAK 68520" par la Société "DSM"	20%	
- Copolymère vendu sous la dénomination "ESCORENE MV 2514" par la Société "ESSO"	4,4%	
- Polyamide présentant un indice d'amine de 9 et un indice d'acide inférieur à 1, vendu sous la dénomination "EURELON 2140" par la Société "SHERING"	0,2%	40
- Polymère styrène-butadiène-styrène, vendu sous la dénomination "EUROPREN T163" par la Société "ENICHEM"	5%	
- Amines tertiaires d'acides gras de soja	3,6%	
- "LOTADER HX 8210"	19,7%	45
- "LOTADER HX 8290"	16%	
- 2,2'-thiodiéthyl-bis-3-3,5-(ditiertibutyl 4-hydroxy-phényl) propionate (anti-oxydant)	0,2%	
- Ditiertibutyl-2,6 paracrésol	0,2%	

FORMULATION b3

- Cire vendue sous la dénomination "MOBILWAX 145" par la Société "MOBIL"	4%	50
- Cire de polyéthylène, vendue sous la dénomination "EPOLENE C-16" par la Société "KODAK"	3%	
- Polyisobutylène (plastifiant), vendu sous la dénomination "NAPVIS D-200" par la Société "BP"	5%	55
- Résine tackifiante, vendue sous la dénomination "FORAL AX" par la Société "HERCULES"	14%	
- Résine de pétrole aliphatique vendue sous la dénomination "ESCOREZ ECR 327" par la Société "ESSO"	7%	
- Résine de pétrole aliphatique vendue sous la dénomination "ESCOREZ 4401" par la Société "ESSO"	21,5%	60
- "LOTADER HX 8210"	24%	
- "LOTADER HX 8290"	18%	
- Ditiertibutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate (anti-oxydant)	0,25%	
- Ditiertibutyl-2,6 paracrésol (anti-oxydant)	0,25%	65

- Diméthylparatoluidine..... 10%

On mélange les différents constituants de chacune d'entre elles, à une température de l'ordre de 150°C. Après refroidissement des mélanges liquides ainsi obtenus jusqu'à la température ambiante, on obtient les composants respectivement A1 à A3 et B1 à B3. Les caractéristiques de ces différents composants sont indiquées dans le Tableau II ci-après.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU II : Caractéristiques des constituants A et B

	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Viscosité à 175°C (Centipoises)	2250	≈2000	2750	4600	6750	3900
Point de ramollis- sement (°C)	93	≈82	95,5		94	95
Temps ouvert* (seconde)	3,5	nd	5,5-6	3,5	3-4	4-4,5
Charge à la ruptu- re-50mm/minute (N)	nd	nd	nd	50	45	35
Allongement à la rupture (%)	nd	nd	nd	285	260	220

* : Temps pendant lequel le composant, appliqué en couche mince sur la surface à encoller, garde son caractère adhésif; nd = non déterminé.

Le composant B2 présente la particularité surprenante d'être thixotrope, ainsi qu'il apparaît des mesures de viscosité suivantes :

Viscosité 10 tours/minute = 5950 cps

Viscosité 100 tours minute = 7400 cps

Le composant B2 présente la particularité surprenante d'être thixotrope, ainsi qu'il apparaît des mesures de viscosité suivantes :

Viscosité 10 tours/minute = 5950 cps
Viscosité 100 tours minute = 7400 cps

II-APPLICATION DE DIFFERENTS ADHESIFS CONSTITUES PAR DES ASSOCIATIONS D'UN COMPOSANT A ET D'UN COMPOSANT B.

EXEMPLE D'APPLICATION I: brochage.

Dans cet exemple, on met en jeu les composants A1 et B2, pour réaliser le brochage de volumes du type "annuaires téléphoniques", catalogues ou livres.

On fait passer au-dessus d'un premier bac d'une machine à brocher renfermant le composant A1 liquide, que l'on a porté à une température de 200°C, les assemblages de feuilles imprimées, de façon à réaliser le dépôt, sur la tranche, d'une mince couche de ce composant A1. Quelques secondes après, on recommence l'opération au-dessus d'un second bac recevant le composant B1 liquide que l'on a porté à une température de 180°C, afin de réaliser le dépôt, sur la première couche précitée, d'une seconde couche formée de ce composant B1. Quelques secondes après, on vient apposer la couverture du volume, dont la face interne de la tranche vient s'appliquer contre la seconde couche d'adhésif précitée.

La solidité de ce brochage a été expérimentée, en comparaison avec un brochage réalisé à l'aide d'un adhésif thermofusible connu, suivant l'essai d'arrachage dans lequel on arrache une page du volume selon une direction perpendiculaire au plan de brochage et on mesure la force nécessaire (exprimée en Newton) pour effectuer cet arrachage. Les résultats sont consignés dans le Tableau III ci-après:

TABLEAU III: Résultats des essais d'arrachage d'une page.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Type de papier	Adhésif thermofusible connu *	Adhésif thermofusible de l'exemple I
TIEFDRUCK 100g (papier hélioc)	4,2 (3h) **	5,1 (3h) 6,6 (1 semaine)
LEXICOTHECK OFFSET	4,2 (3h)	6,2 (3h) 6,7 (1 semaine)
REISEKATALOG HELIO	2,1 (2h)	4,3 (2h) 5,0 (1 semaine)
THURGANISCHE BRÜCKEN	1,5 (3h)	3,8 (3h) 4,8 (1 semaine)

* "Techmomelt Q 3207" de la Société HENKEL

** Temps s'étant écoulé entre le brochage et l'essai.

On constate que la force nécessaire à l'arrachage d'une page est nettement plus élevée dans les cas du brochage avec l'adhésif selon l'invention.

Par ailleurs on observe que le volume broché avec l'adhésif selon l'invention n'en présente pas moins pour autant une bonne aptitude à s'ouvrir à plat ("lay flat").

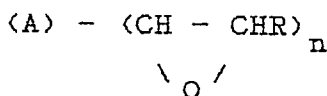
EXEMPLE D'APPLICATION II: assemblage tôle grasse sur tôle grasse.

On mélange intimement les composants A2 et B3, qui ont, au préalable, été portés à une température de l'ordre de 150°C. Ce mélange est appliqué, en couche mince, sur une première tôle non dégraissée, sur laquelle on applique aussitôt une deuxième tôle, également non dégraissée. L'assemblage ainsi formé est porté à une température de l'ordre de 170-180°C dans un four. La réticulation est complète au bout de quelques secondes.

Un excellent collage est obtenu, bien que les tôles n'aient pas été dégraissées, et ce, beaucoup plus rapidement qu'avec les colles classiques époxy ou polyuréthane. Une telle constatation est intéressante sur le plan pratique, notamment pour le domaine de l'industrie automobile.

Revendications

1. Système pour adhésif thermofusible réticulable, caractérisé par le fait qu'il comporte :
 - (A) une première composition ne renfermant pas de groupes anhydride et comportant :
 - a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse;
 - b) au moins un composé renfermant au moins un groupement susceptible de réagir avec des groupes anhydride ;
 - c) au moins une résine tackifiante; et
 - d) le cas échéant, au moins un plastifiant ;
 - (B) une seconde composition comportant :
 - a) au moins un polymère choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse;
 - b) au moins un composé renfermant au moins un groupe anhydride ;
 - c) au moins une résine tackifiante ; et
 - d) le cas échéant, au moins un plastifiant ; et
 - (C) au moins un activateur de la réaction entre les groupements réactifs du constituant (Ab) et les fonctions anhydride du constituant (Bb).
2. Système selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le rapport molaire des groupements réactifs du constituant (Ab) aux groupes anhydride du constituant (Bb) est au moins égal à 1, et le rapport molaire de l'activateur (C) aux groupes anhydride du constituant (Bb) est au moins égal à 0,5.
3. Système selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que, pour 100 parties en poids de la composition (A), celle-ci comprend :
 - de 25 à 60 parties en poids du constituant (Aa);
 - de 1 à 20 parties en poids du constituant (Ab) ;
 - de 5 à 60 parties en poids du constituant (Ac) ; et
 - de 0 à 20 parties en poids du constituant (Ad).
4. Système selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que, pour 100 parties en poids de la composition (B), celle-ci comprend :
 - de 50 à 30 parties en poids du constituant (Ba) ;
 - de 20 à 60 parties en poids du constituant (Bb) ;
 - de 5 à 60 parties en poids du constituant (Bc) ; et
 - de 0 à 20 parties en poids du constituant (Bd).
5. Système selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les polymères thermoélastiques entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis dans le groupe formé par les copolymères alcène en C₂ -C₁₂ /(méth)acrylate d'alkyle en C₁ -C₁₂ et les polymères du norbornène et/ou de ses dérivés.
6. Système selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les caoutchoucs de synthèse entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis parmi les copolymères à blocs styrène-diène-styrène.
7. Système selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le composé (Ab) renferme au moins un groupement époxyde.
8. Système selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le composé (Ab) est un composé polyépoxydique de formule générale :



dans laquelle A est un groupe polyfonctionnel de valence $n \geq 2$ et R est un radical hydrocarboné ou un atome d'hydrogène.

9. Système selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le composé (Ab) est un copolymère d'au

moins une oléfine en $C_2 - C_8$ avec au moins un monomère insaturé renfermant un groupement époxy.

10. Système selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le composé (Ab) renferme au moins un groupement amine.

11. Système selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le composé (Ab), est un polyamide à fonctions amine libres.

12. Système selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le composé (Ab) renferme au moins un groupement choisi parmi alcool et thiol.

13. Système selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le composé (Bb) est un polymère renfermant des groupes choisis parmi les groupes anhydride maléique, itaconique et phtalique.

14. Système selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le polymère (Bb) renferme, outre des motifs dérivés d'un anhydride, des motifs dérivés d'au moins un alcène et, le cas échéant, des motifs dérivés d'au moins un comonomère, choisi parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle en $C_1 - C_{12}$.

15. Système selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les résines tackifiantes (Ac) et (Bc) sont choisies parmi les polyterpènes, les colophanes et esters de colophanes ainsi que leurs dérivés hydrogénés, et les résines de pétrole.

16. Système selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les plastifiants (Ad) et (Bd) sont choisis parmi les huiles semi-aliphatiques, les polyisobutylènes de très bas poids moléculaire et les huiles pétrolières aromatiques, naphéniques ou paraffiniques, les alkylbenzènes, les esters dérivés d'acides organiques saturés, et les copolymères éthylène-acétate de vinyle de très bas poids moléculaire.

17. Système selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que l'activateur (C) est choisi parmi les amines tertiaires, les phosphines, les halogénures d'aryl- ou alkylphosphonium et les amides tertiaires d'acides gras.

18. Système selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé par le fait que le rapport molaire de l'activateur (C) aux groupes anhydride du polymère (Bb) est au moins égal à 1.

19. Système selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par le fait qu'au moins l'une des compositions (A) et (B) renferme jusqu'à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids de ladite composition, d'au moins un adjuvant choisi parmi les cires et paraffines.

20. Système selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que l'activateur (C) est au moins partiellement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B).

21. Système selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'activateur (C) est totalement incorporé dans la composition (A) et/ou dans la composition (B), de manière à former un système bi-composants.

22. Système selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre un film de matière thermoplastique chimiquement inerte vis-à-vis de chacun des deux composants et portant sur chacune de ses faces une couche de l'un desdits composants, de manière à former un film tricouche.

23. Procédé de préparation d'un système bi-composants selon la revendication 21, caractérisé par le fait qu'on mélange séparément les constituants de la composition (A) et ceux de la composition (B) à une température suffisante pour obtenir des liquides homogènes, et qu'on refroidit chacun des deux mélanges liquides tout en incorporant l'activateur (C) à au moins une desdites compositions (A) et (B).

24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que la température de mélange des constituants de chaque composition (A) et (B), est supérieure d'au moins 10°C au point de ramollissement de ladite composition.

25. Procédé selon l'une des revendications 23 et 24, caractérisé par le fait que la température de la composition à laquelle on incorpore l'activateur (C) est comprise entre 120 et 170°C .

26. Procédé selon l'une des revendications 23 à 25, le système bi-composants comprenant en outre un film de matière thermoplastique chimiquement inerte vis-à-vis de chacun des deux composants et portant sur chacune de ses faces une couche de l'un desdits composants, caractérisé par le fait que, après avoir préparé les deux composants dudit système, on applique l'un d'eux sur une face dudit film et l'autre sur l'autre face.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'application du composant sur une face du film est effectuée par coextrusion.

28. Procédé selon l'une des revendications 26 et 27, caractérisé par le fait que l'application du composant sur une face du film est effectuée par enduction.

29. Procédé de collage de deux objets, caractérisé par le fait que l'on porte à une température comprise entre 120 et 220°C chacun des composants du système de la revendication 21, puis :

- soit on les mélange intimement à cette température, puis on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des deux objets à encoller, et enfin on applique l'un des objets encollés contre l'autre,

- soit on applique séparément les deux composants soit l'un après l'autre sur l'un des deux objets à encoller, soit l'un sur un objet à encoller et l'autre, sur l'autre objet à encoller, puis on applique l'un contre l'autre lesdits objets.

30. Procédé de collage selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'après avoir appliqué les deux objets l'un contre l'autre, on chauffe l'assemblage pendant une durée suffisante pour achever la réticulation.

31. Procédé de collage de deux objets à l'aide d'un système selon la revendication 22, caractérisé par le

fait qu'on assemble les deux objets au moyen du film tricouche, puis on porte l'ensemble à une température supérieure au point de fusion du film thermoplastique inerte, et suffisante pour permettre la migration de l'un des composés (Ab) et (Bb) vers l'autre, leur entrée en contact provoquant la réticulation du système.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS							
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)				
A	US-A-3 639 500 (R.P. MUNY) * Résumé *	1	C 09 J 3/14 C 08 L 63/02 C 08 L 21/00				

A	US-A-3 100 160 (R. KORPMAN) * Revendications 1-3 *	1					

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 5, no. 62 (C-52)[734], 25 avril 1981; & JP-A-56 14 572 (SEIKISUI KAGAKU KOGYO K.K.) 12-02-1981	1					

A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 20, 19 mai 1975, page 47, résumé no. 126222k, Columbus, Ohio, US; & JP-A-74 96 088 (SHOWA ELECTRIC WIRE AND CABLE CO., LTD) 11-09-1974	1,29					

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 09 J C 08 L				
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-10-1987	Examineur GOOVAERTS R.E.				
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</td><td></td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant						
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire							